

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-320095

(43)Date of publication of application : 16.11.2001

51)Int.Cl.

H01L 35/22

C01G 51/00

H02N 11/00

21)Application number : 2001-054814

(71)Applicant : TOHOKU TECHNO ARCH CO LTD

22)Date of filing : 28.02.2001

(72)Inventor : ONO YASUHIRO
MIYAZAKI YUZURU
KAJITANI TAKESHI

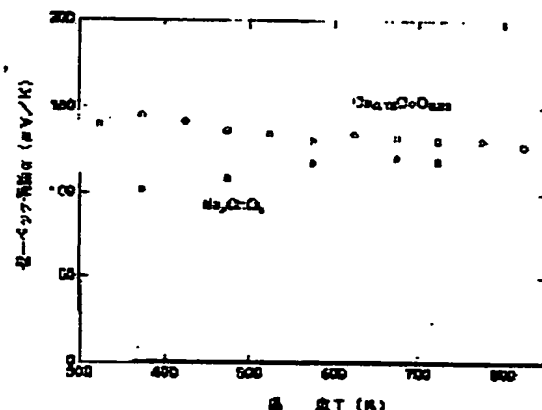
30)Priority

Priority number : 2000059548 Priority date : 03.03.2000 Priority country : JP

54) OXIDE THERMOELECTRIC MATERIAL

57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxide thermoelectric material having a higher figure of merit.

SOLUTION: The oxide thermoelectric material is represented by a compositional formula $(A_{1-z}B_z)_{1-x}CoO_{2+d}$ [$0 \leq x < 1$, $0 \leq z < 1$, $1 \leq d \leq 1$], where B is at least one kind selected from among Mg, Sr, Ba, Sc, Y, Bi, H, Li, Na, K, Cs, NH₄ and a rare earth element, and A is an element atom where the three-dimensional sequential period of sub-lattice formed by $[(A_{1-z}B_z)_{1-x}O_d]$ is different from the three-dimensional sequential period of sub-lattice formed by a Co/O coordination polyhedron.

LEGAL STATUS

Date of request for examination]

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

R2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-320095
(P2001-320095A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001.11.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 L 35/22		H 0 1 L 35/22	4 G 0 4 8
C 0 1 G 51/00		C 0 1 G 51/00	A
H 0 2 N 11/00		H 0 2 N 11/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

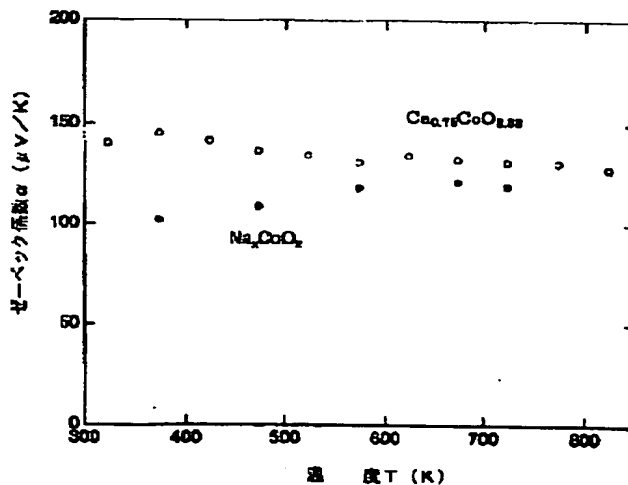
(21) 出願番号	特願2001-54814 (P2001-54814)	(71) 出願人	899000035 株式会社 東北テクノアーチ 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉468番地
(22) 出願日	平成13年2月28日 (2001.2.28)	(72) 発明者	小野 泰弘 宮城県名取市下増田字六角20-2
(31) 優先権主張番号	特願2000-59548 (P2000-59548)	(72) 発明者	宮崎 譲 宮城県仙台市太白区向山三丁目11-30-307
(32) 優先日	平成12年3月3日 (2000.3.3)	(72) 発明者	梶谷 剛 宮城県仙台市太白区八木山南四丁目3-22
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100098729 弁理士 重信 和男 (外2名) Fターム (参考) 4G048 AA04 AA05 AB05 AC04 AD06 AE05

(54) 【発明の名称】 酸化物熱電材料

(57) 【要約】

【課題】 より高い性能指数Zを有する酸化物熱電材料を提供すること。

【解決手段】 組成式 $(A_{1-z}B_z)_{1-x}CoO_{2+d}$ [$0 \leq x < 1$, $0 \leq z < 1$, $-1 \leq d \leq 1$] で表され、式中のBはMg, Sr, Ba, Sc, Y, Bi, H, Li, Na, K, Cs, NH₄または希土類元素の少なくとも1種であって、式中のAを、 $[(A_{1-z}B_z)_{1-x}O_d]$ が作る副格子の3次元配列周期が、前記Co/O配位多面体を作る副格子の3次元配列周期と異なるものとなる元素原子とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $(A_{1-z}B_z)_{1-x}CoO_{2+d}$ [$0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ 、 $-1 \leq d \leq 1$] で表され、式中のBはMg, Sr, Ba, Sc, Y, Bi, H, Li, Na, K, Cs, NH_4 または希土類元素の少なくとも1種であって、式中のAは、 $[(A_{1-z}B_z)_{1-x}O_d]$ が作る副格子の3次元配列周期が、前記Co/O配位多面体を作る副格子の3次元配列周期と異なるものとなる元素原子であることを特徴とする酸化物熱電材料。

【請求項2】 前記A原子がCaである請求項1に記載の酸化物熱電材料。

【請求項3】 前記Ca原子とCo原子との組成比率Ca:Coが約0.75:1.00である請求項2に記載の酸化物熱電材料。

【請求項4】 前記Co原子が、組成物中において混合価数状態のCoイオン状態であって、その形式価数 Co^{n+} のnが、 $3.0 \leq n \leq 4.0$ の範囲である請求項2または3に記載の酸化物熱電材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術の分野】本発明は、熱を直接電気エネルギーに変換可能な熱電変換材料、特に実用温度領域においてより高い熱電変換特性を有する酸化物熱電材料に関する。

【0002】

【従来の技術】熱電変換は、熱エネルギーと電気エネルギーを直接的に変換する技術であり、途中に摺動部分が介在しないために摩擦による変換損失等が無く、高い変換効率が得られるとともに静粛性にも優れている。

【0003】この技術の基本となる物理現象は、ゼーベック効果すなわち異種物質を接触させて、その接合部に温度差を与えると、両端に熱起電力が発生する現象によって、従ってこの接合外部に負荷を接続することにより、回路に電流が流れ、電力として取り出すことが可能である。この技術は、炉の廃熱を利用した発電機や宇宙・軍事用の電源として一部実用化されている。

【0004】一方、ゼーベック効果の逆現象として、異種物質の接合部に電流を流すと、一端が加熱され、他端が冷却されるペルチェ効果がある。この効果を利用すると、素子に流す電力を調整して物質を一定温度に加熱あるいは冷却する温度制御器として応用することが可能であり、既にコンピュータのCPU置用の素子として実用化されている。熱電変換素子は、これら可逆的なゼーベック効果とペルチェ効果を利用した素子である。

【0005】現在最も実用化されている熱電変換素子は、 Bi_2Te_3 系化合物半導体を基本とし、この化合物に部分的にSb等を固溶させてp型及びn型素子を作り、これらを接合させて形成された「pn接合」から成っている。 Bi_2Te_3 系化合物半導体は、実用温度領

域である室温付近で優れた熱電変換特性を有するものの、温度の上昇と共に、蒸気圧の高いBiの揮発による組成の変化等が生じ、中高温の温度領域ではその特性が急速に劣化する。一般に大きな電力を取り出すためには、材料を高温で使用することが要求されるため、高温においても優れた熱電変換特性を維持できる材料の出現が望まれていた。

【0006】こうした中で最近、Coを含む酸化物で高温まで優れた熱電変換特性を有する化合物が発見された。その化学式は $NaCoO_2$ で表され、室温近傍で約 $100 \mu V/K$ という高いゼーベック係数と、約 $500 S/cm$ という高い導電率とを併せ持ち、その熱電特性は従来の Bi_2Te_3 系化合物半導体のそれに匹敵すると報告されている。

【0007】これら熱電材料の熱電変換特性は、一般にゼーベック係数 α 、導電率 σ 、熱伝導率 κ の3つのパラメーターを用いて以下の(1)式で表される性能指数Zによって定義される。

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa \dots \dots \dots (1)$$

上記の(1)式から分かるように、性能指数Zを高めるためには、ゼーベック係数 α および導電率 σ を大きくし、かつ熱伝導率 κ を小さくすることが望まれる。このうちゼーベック係数 α は、その増加の二乗が性能指数Zの増大に寄与するため、3つパラメーターの中でも最も重要なパラメーターである。しかしこれらのパラメーターは半導体中におけるキャリア濃度の関数であり、相互に関連しているため、従来の金属自由電子論の枠組では、高いゼーベック係数と高い導電率という相反する性質を有することは不可能で、予想されるZの値には上限があると考えられていた。

【0008】しかしながら、これに反して前述の $NaCoO_2$ は高いゼーベック係数と金属的な高い導電率とを併せ持つことから、これまでの自由電子論では説明できない新しい電子構造を有する次世代の熱電材料として注目されるに至っている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】この $NaCoO_2$ の結晶構造は、空間群 $P6_322$ 、格子定数 $a \sim 2.82 \text{ \AA}$ 、 $c \sim 10.9 \text{ \AA}$ で表される六方晶系に属し、図9に示すように、Coイオンは酸素により八面体型6配位され、この配位八面体の一辺を互いに共有しながら、a-b面内に2次元 CoO_2 面のネットワークを形成している。Naイオンは、これら CoO_2 面の層間に位置している。通常Naイオンは、取りうる2つのサイトに占有率1以下で存在しており、しかも酸素は定比であるため、構造式は Na_xCoO_2 ($x \leq 1$) で表されるべきである。従ってこの化合物においては、Naの占有率xがCoイオンの価数(キャリア数)を決定し、その電子構造を変化させると考えられ、これまでの研究では、この電子構造をなす重要な

に議論した研究はなされていない。つまり、この原因として、これら NaCoO_2 熱電材料を焼成にて製造する際に、 Na が揮発するために仕込み組成と得られた試料の x の値が一致しないことが挙げられる。このことは、これら NaCoO_2 熱電材料を工業的に製造する場合において、 Na の揮発が生じるために所望の特性を有する熱電材料を安定的に製造することが難しいことを意味しており、更には、その使用温度を高めていくと、従来の Bi_2Te_3 と同様に Na が揮発してしまい、組成に変化が生じて特性の劣化を生じる可能性があることを意味している。また、これら NaCoO_2 熱電材料は、前述のよう従来使用されていた Bi_2Te_3 に比較して優れた特性を有するものの、その性能指数 Z は実用に供するのに十分なものとは言えず、更に高い性能指数 Z 、つまりはより高いゼーベック係数 α 並びにより高い導電率 σ とを有する熱電材料が切望されていた。

【0010】よって、本発明は上記した問題点に着目してなされたもので、第1の目的としてより高い性能指数 Z を有する酸化物熱電材料を提供するとともに、第2の目的として、加熱による昇華等により組成変化を生じることがなく、より安定して製造できるばかりか、高温領域での使用にて特性の劣化を生じることの少ない酸化物熱電材料を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記した問題を解決するために、本発明の酸化物熱電材料は、組成式 $(\text{A}_{1-z}\text{B}_z)_{1-x}\text{CoO}_2 + d$ [x は $0 \leq x < 1$ 、 z は $0 \leq z < 1$ 、 $-1 \leq d \leq 1$]で表され、式中の B は Mg 、 Sr 、 Ba 、 Sc 、 Y 、 Bi 、 H 、 Li 、 Na 、 K 、 Cs 、 NH_4 または希土類元素の少なくとも1種であって、式中の A は、 $[(\text{A}_{1-z}\text{B}_z)_{1-x}\text{O}_d]$ が作る副格子の3次元配列周期が、前記 Co/O 配位多面体を作る副格子の3次元配列周期と異なるものとなる元素原子であることを特徴としている。この特徴によれば、前記 $[(\text{A}_{1-z}\text{B}_z)_{1-x}\text{O}_d]$ が作る副格子の3次元配列周期を Co/O 配位多面体を作る副格子の3次元配列周期と異なるものとする事で、得られる酸化物熱電材料の結晶構造を複合結晶構造として、エントロピーの高い状態を実現できることから、結果として従来の酸化物熱電材料と比較してより高い性能指数 Z を得ることができる。尚、本発明における複合結晶構造とは、元素置換や酸素欠損等により互いの副格子の配列周期が整数倍に一致した状態のものも含むものとする。

【0012】本発明の酸化物熱電材料は、前記 A 原子が Ca であることが好ましい。このようにすれば、 Ca は高温における昇華性が低いことから、得られる酸化物熱電材料が加熱による昇華等により組成変化を生じることが少なく、より安定して酸化物熱電材料を製造できるばかりか、高温領域での使用時における特性劣化を低減することができる。

【0013】本発明の酸化物熱電材料は、前記 Ca 原子と Co 原子との組成比率 $\text{Ca}:\text{Co}$ が約 $0.75:1.00$ であることが好ましい。ここで「約」と記したのは、本発明の酸化物熱電材料が複合結晶構造を取るため、互いの副格子の周期が単純な整数比で表すことができず、従って組成式も単純な比で表現することが不可能なことによる。このようにすれば、 Ca と Co が単相となる組成とすることで、得られる酸化物熱電材の安定性を向上できる。

【0014】本発明の酸化物熱電材料は、前記 Co 原子が、組成物中において混合価数状態の Co イオン状態であって、その形式価数 Co^{n+} の n が、 $3.0 \leq n \leq 4.0$ の範囲であることが好ましい。このようにすれば、 Co 原子の形式価数を $3.0 \leq n \leq 4.0$ の範囲とすることで、ホールキャリアの数が増大して、得られる酸化物熱電材料の導電率を高いものとすることができ、結果的に性能指数を向上に寄与できる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、図面に基づいて本発明の実施形態を説明すると、図1は、本発明の酸化物熱電材料の合成工程を示すフロー図である。

【0016】原料としては、カルシウム供給源として安価に入手できる CaCO_3 を使用し、コバルト供給源としては Co_3O_4 粉末を使用した。これら原料の純度等は、不純物が多いと得られる酸化物熱電材料の特性が低下する場合があることから、適宜に高純度のものを選択することが望ましい。

【0017】前記 CaCO_3 粉末と Co_3O_4 粉末とを、焼成して得られる酸化物熱電材料中の Ca と Co との組成比率が約 $0.75:1.00$ となるように秤量した後、乳鉢中に投入して均一状となるように攪拌混合する。

【0018】前記混合にて均一化された混合物は、焼成容器に移された後、焼成容器ごと焼成装置に投入され、酸素気流中で 920°C 、12時間焼成処理を2回実施して結晶性の均質化を行い、焼成の終了後、徐冷して酸化物熱電材料とした。

【0019】これら Ca と Co との組成比率としては、種々の組成比率について検討した結果、 $\text{Ca}:\text{Co} = 0.75:1.00$ の組成比率にて単相となる化合物が得られ、合成された酸化物熱電材料が高い安定性を示すことから好ましいが、本発明はこれに限定されるものではなく、本実施形態で使用している Ca に他の陽イオンを加えた場合や、 Ca 以外の他の陽イオンを用いる場合には、用いる陽イオンの種別や組み合わせに併せて適宜に選択すれば良い。

【0020】本実施形態にて用いた陽イオンである Ca の酸化物における系には、従来において、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ および $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ ($\text{Ca}:\text{Co} = 0.75:1.00$)の2相が報告されており、前者は既に構造

解析がなされているが、後者は組成および構造とも不明確である。本実施形態で前記にて合成された化合物は組成的に後者に近いものの、その酸素含有量が異なっているため、 $Ar-29\%H_2$ 混合ガス雰囲気下で熱重量測定を行って確認したところ、 $CaO_{0.75}CoO_y$ 組成で酸素量 y は2.38であり、Coイオンの平均価数は約+3.26であること確認できた。従って従来報告されていた $Ca_9Co_{12}O_{28}$ の組成($Co^{n+}=3.17$)は明らかに誤っている。この理由としては、前記にて合成された本実施形態の酸化物熱電材料が、後述するように複合結晶構造を有するものであり、両副格子の周期が非整合であるため、構造式を簡単な整数比で書くことが困難であることに起因しているものと考えらる。本発明においては、便宜上前記にて合成した酸化物熱電材料の組成を $CaO_{0.75}CoO_{2.38}$ で表記することとする。

【0021】次いで図2に、本実施形態にて合成した $CaO_{0.75}CoO_{2.38}$ 粉末のX線回折パターンを示す。図中、主な回折ピークは、単斜晶系、格子定数 $a=4.84\text{\AA}$, $b=4.55\text{\AA}$, $c=10.84\text{\AA}$, $\beta=98.4^\circ$ で指数付けが可能であった。さらに消滅則および長周期構造を見出すために、電子線回折実験を行った結果得られた a^*-b^* 面の回折パターンを図3に示す。この図から、基本反射の格子定数はX線回折で得られた値と一致していることが確認できるとともに、消滅則は、 $h+k, h+2k, h+3k, h+4k, h+5k, h+6k, h+7k, h+8k, h+9k, h+10k, h+11k, h+12k, h+13k, h+14k, h+15k, h+16k, h+17k, h+18k, h+19k, h+20k, h+21k, h+22k, h+23k, h+24k, h+25k, h+26k, h+27k, h+28k, h+29k, h+30k, h+31k, h+32k, h+33k, h+34k, h+35k, h+36k, h+37k, h+38k, h+39k, h+40k, h+41k, h+42k, h+43k, h+44k, h+45k, h+46k, h+47k, h+48k, h+49k, h+50k, h+51k, h+52k, h+53k, h+54k, h+55k, h+56k, h+57k, h+58k, h+59k, h+60k, h+61k, h+62k, h+63k, h+64k, h+65k, h+66k, h+67k, h+68k, h+69k, h+70k, h+71k, h+72k, h+73k, h+74k, h+75k, h+76k, h+77k, h+78k, h+79k, h+80k, h+81k, h+82k, h+83k, h+84k, h+85k, h+86k, h+87k, h+88k, h+89k, h+90k, h+91k, h+92k, h+93k, h+94k, h+95k, h+96k, h+97k, h+98k, h+99k, h+100k, h+101k, h+102k, h+103k, h+104k, h+105k, h+106k, h+107k, h+108k, h+109k, h+110k, h+111k, h+112k, h+113k, h+114k, h+115k, h+116k, h+117k, h+118k, h+119k, h+120k, h+121k, h+122k, h+123k, h+124k, h+125k, h+126k, h+127k, h+128k, h+129k, h+130k, h+131k, h+132k, h+133k, h+134k, h+135k, h+136k, h+137k, h+138k, h+139k, h+140k, h+141k, h+142k, h+143k, h+144k, h+145k, h+146k, h+147k, h+148k, h+149k, h+150k, h+151k, h+152k, h+153k, h+154k, h+155k, h+156k, h+157k, h+158k, h+159k, h+160k, h+161k, h+162k, h+163k, h+164k, h+165k, h+166k, h+167k, h+168k, h+169k, h+170k, h+171k, h+172k, h+173k, h+174k, h+175k, h+176k, h+177k, h+178k, h+179k, h+180k, h+181k, h+182k, h+183k, h+184k, h+185k, h+186k, h+187k, h+188k, h+189k, h+190k, h+191k, h+192k, h+193k, h+194k, h+195k, h+196k, h+197k, h+198k, h+199k, h+200k, h+201k, h+202k, h+203k, h+204k, h+205k, h+206k, h+207k, h+208k, h+209k, h+210k, h+211k, h+212k, h+213k, h+214k, h+215k, h+216k, h+217k, h+218k, h+219k, h+220k, h+221k, h+222k, h+223k, h+224k, h+225k, h+226k, h+227k, h+228k, h+229k, h+230k, h+231k, h+232k, h+233k, h+234k, h+235k, h+236k, h+237k, h+238k, h+239k, h+240k, h+241k, h+242k, h+243k, h+244k, h+245k, h+246k, h+247k, h+248k, h+249k, h+250k, h+251k, h+252k, h+253k, h+254k, h+255k, h+256k, h+257k, h+258k, h+259k, h+260k, h+261k, h+262k, h+263k, h+264k, h+265k, h+266k, h+267k, h+268k, h+269k, h+270k, h+271k, h+272k, h+273k, h+274k, h+275k, h+276k, h+277k, h+278k, h+279k, h+280k, h+281k, h+282k, h+283k, h+284k, h+285k, h+286k, h+287k, h+288k, h+289k, h+290k, h+291k, h+292k, h+293k, h+294k, h+295k, h+296k, h+297k, h+298k, h+299k, h+300k, h+301k, h+302k, h+303k, h+304k, h+305k, h+306k, h+307k, h+308k, h+309k, h+310k, h+311k, h+312k, h+313k, h+314k, h+315k, h+316k, h+317k, h+318k, h+319k, h+320k, h+321k, h+322k, h+323k, h+324k, h+325k, h+326k, h+327k, h+328k, h+329k, h+330k, h+331k, h+332k, h+333k, h+334k, h+335k, h+336k, h+337k, h+338k, h+339k, h+340k, h+341k, h+342k, h+343k, h+344k, h+345k, h+346k, h+347k, h+348k, h+349k, h+350k, h+351k, h+352k, h+353k, h+354k, h+355k, h+356k, h+357k, h+358k, h+359k, h+360k, h+361k, h+362k, h+363k, h+364k, h+365k, h+366k, h+367k, h+368k, h+369k, h+370k, h+371k, h+372k, h+373k, h+374k, h+375k, h+376k, h+377k, h+378k, h+379k, h+380k, h+381k, h+382k, h+383k, h+384k, h+385k, h+386k, h+387k, h+388k, h+389k, h+390k, h+391k, h+392k, h+393k, h+394k, h+395k, h+396k, h+397k, h+398k, h+399k, h+400k, h+401k, h+402k, h+403k, h+404k, h+405k, h+406k, h+407k, h+408k, h+409k, h+410k, h+411k, h+412k, h+413k, h+414k, h+415k, h+416k, h+417k, h+418k, h+419k, h+420k, h+421k, h+422k, h+423k, h+424k, h+425k, h+426k, h+427k, h+428k, h+429k, h+430k, h+431k, h+432k, h+433k, h+434k, h+435k, h+436k, h+437k, h+438k, h+439k, h+440k, h+441k, h+442k, h+443k, h+444k, h+445k, h+446k, h+447k, h+448k, h+449k, h+450k, h+451k, h+452k, h+453k, h+454k, h+455k, h+456k, h+457k, h+458k, h+459k, h+460k, h+461k, h+462k, h+463k, h+464k, h+465k, h+466k, h+467k, h+468k, h+469k, h+470k, h+471k, h+472k, h+473k, h+474k, h+475k, h+476k, h+477k, h+478k, h+479k, h+480k, h+481k, h+482k, h+483k, h+484k, h+485k, h+486k, h+487k, h+488k, h+489k, h+490k, h+491k, h+492k, h+493k, h+494k, h+495k, h+496k, h+497k, h+498k, h+499k, h+500k, h+501k, h+502k, h+503k, h+504k, h+505k, h+506k, h+507k, h+508k, h+509k, h+510k, h+511k, h+512k, h+513k, h+514k, h+515k, h+516k, h+517k, h+518k, h+519k, h+520k, h+521k, h+522k, h+523k, h+524k, h+525k, h+526k, h+527k, h+528k, h+529k, h+530k, h+531k, h+532k, h+533k, h+534k, h+535k, h+536k, h+537k, h+538k, h+539k, h+540k, h+541k, h+542k, h+543k, h+544k, h+545k, h+546k, h+547k, h+548k, h+549k, h+550k, h+551k, h+552k, h+553k, h+554k, h+555k, h+556k, h+557k, h+558k, h+559k, h+560k, h+561k, h+562k, h+563k, h+564k, h+565k, h+566k, h+567k, h+568k, h+569k, h+570k, h+571k, h+572k, h+573k, h+574k, h+575k, h+576k, h+577k, h+578k, h+579k, h+580k, h+581k, h+582k, h+583k, h+584k, h+585k, h+586k, h+587k, h+588k, h+589k, h+590k, h+591k, h+592k, h+593k, h+594k, h+595k, h+596k, h+597k, h+598k, h+599k, h+600k, h+601k, h+602k, h+603k, h+604k, h+605k, h+606k, h+607k, h+608k, h+609k, h+610k, h+611k, h+612k, h+613k, h+614k, h+615k, h+616k, h+617k, h+618k, h+619k, h+620k, h+621k, h+622k, h+623k, h+624k, h+625k, h+626k, h+627k, h+628k, h+629k, h+630k, h+631k, h+632k, h+633k, h+634k, h+635k, h+636k, h+637k, h+638k, h+639k, h+640k, h+641k, h+642k, h+643k, h+644k, h+645k, h+646k, h+647k, h+648k, h+649k, h+650k, h+651k, h+652k, h+653k, h+654k, h+655k, h+656k, h+657k, h+658k, h+659k, h+660k, h+661k, h+662k, h+663k, h+664k, h+665k, h+666k, h+667k, h+668k, h+669k, h+670k, h+671k, h+672k, h+673k, h+674k, h+675k, h+676k, h+677k, h+678k, h+679k, h+680k, h+681k, h+682k, h+683k, h+684k, h+685k, h+686k, h+687k, h+688k, h+689k, h+690k, h+691k, h+692k, h+693k, h+694k, h+695k, h+696k, h+697k, h+698k, h+699k, h+700k, h+701k, h+702k, h+703k, h+704k, h+705k, h+706k, h+707k, h+708k, h+709k, h+710k, h+711k, h+712k, h+713k, h+714k, h+715k, h+716k, h+717k, h+718k, h+719k, h+720k, h+721k, h+722k, h+723k, h+724k, h+725k, h+726k, h+727k, h+728k, h+729k, h+730k, h+731k, h+732k, h+733k, h+734k, h+735k, h+736k, h+737k, h+738k, h+739k, h+740k, h+741k, h+742k, h+743k, h+744k, h+745k, h+746k, h+747k, h+748k, h+749k, h+750k, h+751k, h+752k, h+753k, h+754k, h+755k, h+756k, h+757k, h+758k, h+759k, h+760k, h+761k, h+762k, h+763k, h+764k, h+765k, h+766k, h+767k, h+768k, h+769k, h+770k, h+771k, h+772k, h+773k, h+774k, h+775k, h+776k, h+777k, h+778k, h+779k, h+780k, h+781k, h+782k, h+783k, h+784k, h+785k, h+786k, h+787k, h+788k, h+789k, h+790k, h+791k, h+792k, h+793k, h+794k, h+795k, h+796k, h+797k, h+798k, h+799k, h+800k, h+801k, h+802k, h+803k, h+804k, h+805k, h+806k, h+807k, h+808k, h+809k, h+810k, h+811k, h+812k, h+813k, h+814k, h+815k, h+816k, h+817k, h+818k, h+819k, h+820k, h+821k, h+822k, h+823k, h+824k, h+825k, h+826k, h+827k, h+828k, h+829k, h+830k, h+831k, h+832k, h+833k, h+834k, h+835k, h+836k, h+837k, h+838k, h+839k, h+840k, h+841k, h+842k, h+843k, h+844k, h+845k, h+846k, h+847k, h+848k, h+849k, h+850k, h+851k, h+852k, h+853k, h+854k, h+855k, h+856k, h+857k, h+858k, h+859k, h+860k, h+861k, h+862k, h+863k, h+864k, h+865k, h+866k, h+867k, h+868k, h+869k, h+870k, h+871k, h+872k, h+873k, h+874k, h+875k, h+876k, h+877k, h+878k, h+879k, h+880k, h+881k, h+882k, h+883k, h+884k, h+885k, h+886k, h+887k, h+888k, h+889k, h+890k, h+891k, h+892k, h+893k, h+894k, h+895k, h+896k, h+897k, h+898k, h+899k, h+900k, h+901k, h+902k, h+903k, h+904k, h+905k, h+906k, h+907k, h+908k, h+909k, h+910k, h+911k, h+912k, h+913k, h+914k, h+915k, h+916k, h+917k, h+918k, h+919k, h+920k, h+921k, h+922k, h+923k, h+924k, h+925k, h+926k, h+927k, h+928k, h+929k, h+930k, h+931k, h+932k, h+933k, h+934k, h+935k, h+936k, h+937k, h+938k, h+939k, h+940k, h+941k, h+942k, h+943k, h+944k, h+945k, h+946k, h+947k, h+948k, h+949k, h+950k, h+951k, h+952k, h+953k, h+954k, h+955k, h+956k, h+957k, h+958k, h+959k, h+960k, h+961k, h+962k, h+963k, h+964k, h+965k, h+966k, h+967k, h+968k, h+969k, h+970k, h+971k, h+972k, h+973k, h+974k, h+975k, h+976k, h+977k, h+978k, h+979k, h+980k, h+981k, h+982k, h+983k, h+984k, h+985k, h+986k, h+987k, h+988k, h+989k, h+990k, h+991k, h+992k, h+993k, h+994k, h+995k, h+996k, h+997k, h+998k, h+999k, h+1000k, h+1001k, h+1002k, h+1003k, h+1004k, h+1005k, h+1006k, h+1007k, h+1008k, h+1009k, h+1010k, h+1011k, h+1012k, h+1013k, h+1014k, h+1015k, h+1016k, h+1017k, h+1018k, h+1019k, h+1020k, h+1021k, h+1022k, h+1023k, h+1024k, h+1025k, h+1026k, h+1027k, h+1028k, h+1029k, h+1030k, h+1031k, h+1032k, h+1033k, h+1034k, h+1035k, h+1036k, h+1037k, h+1038k, h+1039k, h+1040k, h+1041k, h+1042k, h+1043k, h+1044k, h+1045k, h+1046k, h+1047k, h+1048k, h+1049k, h+1050k, h+1051k, h+1052k, h+1053k, h+1054k, h+1055k, h+1056k, h+1057k, h+1058k, h+1059k, h+1060k, h+1061k, h+1062k, h+1063k, h+1064k, h+1065k, h+1066k, h+1067k, h+1068k, h+1069k, h+1070k, h+1071k, h+1072k, h+1073k, h+1074k, h+1075k, h+1076k, h+1077k, h+1078k, h+1079k, h+1080k, h+1081k, h+1082k, h+1083k, h+1084k, h+1085k, h+1086k, h+1087k, h+1088k, h+1089k, h+1090k, h+1091k, h+1092k, h+1093k, h+1094k, h+1095k, h+1096k, h+1097k, h+1098k, h+1099k, h+1100k, h+1101k, h+1102k, h+1103k, h+1104k, h+1105k, h+1106k, h+1107k, h+1108k, h+1109k, h+1110k, h+1111k, h+1112k, h+1113k, h+1114k, h+1115k, h+1116k, h+1117k, h+1118k, h+1119k, h+1120k, h+1121k, h+1122k, h+1123k, h+1124k, h+1125k, h+1126k, h+1127k, h+1128k, h+1129k, h+1130k, h+1131k, h+1132k, h+1133k, h+1134k, h+1135k, h+1136k, h+1137k, h+1138k, h+1139k, h+1140k, h+1141k, h+1142k, h+1143k, h+1144k, h+1145k, h+1146k, h+1147k, h+1148k, h+1149k, h+1150k, h+1151k, h+1152k, h+1153k, h+1154k, h+1155k, h+1156k, h+1157k, h+1158k, h+1159k, h+1160k, h+1161k, h+1162k, h+1163k, h+1164k, h+1165k, h+1166k, h+1167k, h+1168k, h+1169k, h+1170k, h+1171k, h+1172k, h+1173k, h+1174k, h+1175k, h+1176k, h+1177k, h+1178k, h+1179k, h+1180k, h+1181k, h+1182k, h+1183k, h+1184k, h+1185k, h+1186k, h+1187k, h+1188k, h+1189k, h+1190k, h+1191k, h+1192k, h+1193k, h+1194k, h+1195k, h+1196k, h+1197k, h+1198k, h+1199k, h+1200k, h+1201k, h+1202k, h+1203k, h+1204k, h+1205k, h+1206k, h+1207k, h+1208k, h+1209k, h+1210k, h+1211k, h+1212k, h+1213k, h+1214k, h+1215k, h+1216k, h+1217k, h+1218k, h+1219k, h+1220k, h+1221k, h+1222k, h+1223k, h+1224k, h+1225k, h+1226k, h+1227k, h+1228k, h+1229k, h+1230k, h+1231k, h+1232k, h+1233k, h+1234k, h+1235k, h+1236k, h+1237k, h+1238k, h+1239k, h+1240k, h+1241k, h+1242k, h+1243k, h+1244k, h+1245k, h+1246k, h+1247k, h+1248k, h+1249k, h+1250k, h+1251k, h+1252k, h+1253k, h+1254k, h+1255k, h+1256k, h+1257k, h+1258k, h+1259k, h+1260k, h+1261k, h+1262k, h+1263k, h+1264k, h+1265k, h+1266k, h+1267k, h+1268k, h+1269k, h+1270k, h+1271k, h+1272k, h+1273k, h+1274k, h+1275k, h+1276k, h+1277k, h+1278k, h+1279k, h+1280k, h+1281k, h+1282k, h+1283k, h+1284k, h+1285k, h+1286k, h+1287k, h+1288k, h+1289k, h+1290k, h+1291k, h+1292k, h+1293k, h+1294k, h+1295k, h+1296k, h+1297k, h+1298k, h+1299k, h+1300k, h+1301k, h+1302k, h+1303k, h+1304k, h+1305k, h+1306k, h+1307k, h+1308k, h+1309k, h+1310k, h+1311k, h+1312k, h+1313k, h+1314k, h+1315k, h+1316k, h+1317k, h+1318k, h+1319k, h+1320k, h+1321k, h+1322k, h+1323k, h+1324k, h+1325k, h+1326k, h+1327k, h+1328k, h+1329k, h+1330k, h+1331k, h+1332k, h+1333k, h+1334k, h+1335k, h+1336k, h+1337k, h+1338k, h+1339k, h+1340k, h+1341k, h+1342k, h+1343k, h+1344k, h+1345k, h+1346k, h+1347k, h+1348k, h+1349k, h+1350k, h+1351k, h+1352k, h+1353k, h+1354k, h+1355k, h+1356k, h+1357k, h+1358k, h+1359k, h+1360k, h+1361k, h+1362k, h+1363k, h+1364k, h+1365k, h+1366k, h+1367k, h+1368k, h+1369k, h+1370k, h+1371k, h+1372k, h+1373k, h+1374k, h+1375k, h+1376k, h+1377k, h+1378k, h+1379k, h+1380k, h+1381k, h+1382k, h+1383k, h+1384k, h+1385k, h+1386k, h+1387k, h+1388k, h+1389k, h+1390k, h+1391k, h+1392k, h+1393k, h+1394k, h+1395k, h+1396k, h+1397k, h+1398k, h+1399k, h+1400k, h+1401k, h+1402k, h+1403k, h+1404k, h+1405k, h+1406k, h+1407k, h+1408k, h+1409k, h+1410k, h+1411k, h+1412k, h+1413k, h+1414k, h+1415k, h+1416k, h+1417k, h+1418k, h+1419k, h+1420k, h+1421k, h+1422k, h+1423k, h+1424k, h+1425k, h+1426k, h+1427k, h+1428k, h+1429k, h+1430k, h+1431k, h+1432k, h+1433k, h+1434k, h+1435k, h+1436k, h+1437k, h+1438k, h+1439k, h+1440k, h+1441k, h+1442k, h+1443k, h+1444k, h+1445k, h+1446k, h+1447k, h+1448k, h+1449k, h+1450k, h+1451k, h+1452k, h+1453k, h+1454k, h+1455k, h+1456k, h+1457k, h+1458k, h+1459k, h+1460k, h+1461k, h+1462k, h+1463k, h+1464k, h+1465k, h+1466k, h+1467k, h+1468k, h+1469k, h+1470k, h+1471k, h+1472k, h+1473k, h+1474k, h+1475k, h+1476k, h+1477k, h+1478k, h+1479k, h+1480k, h+1481k, h+1482k, h+1483k, h+1484k, h+1485k, h+1486k, h+1487k, h+1488k, h+1489k, h+1490k, h+1491k, h+1492k, h+1493k, h+1494k, h+1495k, h+1496k, h+1497k, h+1498k, h+1499k, h+1500k, h+1501k, h+1502k, h+1503k, h+1504k, h+1505k, h+1506k, h+1507k, h+1508k, h+1509k, h+1510k, h+1511k, h+1512k, h+1513k, h+1514k, h+1515k, h+1516k, h+1517k, h+1518k, h+1519k, h+1520k, h+1521k, h+1522k, h+1523k, h+1524k, h+1525k, h+1526k, h+1527k, h+1528k, h+1529k, h+1530k, h+1531k, h+1532k, h+1533k, h+1534k, h+1535k, h+1536k, h+1537k, h+1538k, h+1539k, h+1540k, h+1541k, h+1542k, h+1543k, h+1544k, h+1545k, h+1546k, h+1547k, h+1548k, h+1549k, h+1550k, h+1551k, h+1552k, h+1553k, h+1554k, h+1555k, h+1556k, h+1557k, h+1558k, h+1559k, h+1560k, h+1561k, h+1562k, h+1563k, h+1564k, h+1565k, h+1566k, h+1567k, h+1568k, h+1569k, h+1570k, h+1571k, h+1572k, h+1573k, h+1574k, h+1575k, h+1576k, h+1577k, h+1578k, h+1579k, h+1580k, h+1581k, h+1582k, h+1583k, h+1584k, h+1585k, h+1586k, h+1587k, h+1588k, h+1589k, h+1590k, h+1591k, h+1592k, h+1593k, h+1594k, h+1595k, h+1596k, h+1597k, h+1598k, h+1599k, h+1600k, h+1601k, h+1602k, h+1603k, h+1604k, h+1605k, h+1606k, h+1607k, h+1608k, h+16$

に前記伝導に寄与する CoO_2 面も高温領域まで安定に存在できることが、本実施形態の $\text{CaO}_{.75}\text{CoO}_2$ の38化合物が非常に広い温度範囲領域において高いゼーベック係数 α を示す理由と考えられる。

【0026】また、図7並びに図8に、本実施形態にて合成した $\text{CaO}_{.75}\text{CoO}_2$ の38の焼結体試料で測定された抵抗率の温度変化を示す。室温以下の温度域において $\text{CaO}_{.75}\text{CoO}_2$ の38は金属的、すなわち温度の上昇とともに導電率が低下する挙動を示し、400K以上の室温以上の温度領域では、逆に半導体的な電気伝導性を示している。金属性の物質では、高温側で導電率が低下するため、熱電性能指数 Z は、高温側にて急速に減少するのに対し、半導体では、逆に高温側にて熱電性能指数 Z が増大する。しかしながら、本物質には400K付近に相変態があり、高温並びに低温の双方で導電率が上昇（抵抗率が減少）するため、幅広い温度範囲において優れた熱電特性を示す可能性がある。

【0027】また、20K以下で見られる抵抗率の上昇は、フェリ磁性転移に対応している。300Kにおける抵抗率の絶対値は、比較となる従来の Na_xCoO_2 が $5\text{m}\Omega\text{cm}$ 程度であるのに対し、 $15\text{m}\Omega\text{cm}$ と3倍ほど高くなっている。

【0028】このように本実施形態の $\text{CaO}_{.75}\text{CoO}_2$ の38は、近年注目されている Na_xCoO_2 材料に比較して、より高いゼーベック係数 α を実用温度領域の全般に渡って有するとともに、高い温度領域においても組成変化を生じることなく、安定して製造並びに使用できることから、高い実用性を有している。

【0029】

【発明の効果】本発明は次の効果を奏する。

【0030】(a) 請求項1の発明によれば、前記

$[(A_{1-z}B_z)_{1-x}O_d]$ が作る副格子の3次元配列周期を Co/O 配位多面体を作る副格子の3次元配列周期と異なるものとするこゝで、得られる酸化物熱電材料の結晶構造を複合結晶構造として、エントロピーの高い状態を実現できることから、結果として従来の酸化物熱電材料と比較してより高い性能指数 Z を得ることができる。

【0031】(b) 請求項2の発明によれば、 Ca は高温における昇華性が低いことから、得られる酸化物熱電材料が加熱による昇華等により組成変化を生じることが少なく、より安定して酸化物熱電材料を製造できるばかりか、高温領域での使用時における特性劣化を低減することができる。

【0032】(c) 請求項3の発明によれば、 Ca と Co が単相となる組成とすることで、得られる酸化物熱電材料の安定性を向上できる。

【0033】(d) 請求項4の発明によれば、 Co 原子の形式価数を $3.0 \leq n \leq 4.0$ の範囲とすることで、ホールキャリアの数が増大して、得られる酸化物熱電材料の導電率を高いものとすることができ、結果的に性能指数を向上に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態における酸化物熱電材料の合成工程を示すフロー図である。

【図2】本発明の実施形態にて合成した $\text{CaO}_{.75}\text{CoO}_2$ の38粉末のX線回折パターンを示す図である。

【図3】本発明の実施形態にて合成した $\text{CaO}_{.75}\text{CoO}_2$ の38粉末の電子線回折実験を行った結果得られた a^*-b^* 面の回折パターンを示す図である。

【図4】本発明の実施形態にて合成した $\text{CaO}_{.75}\text{CoO}_2$ の38の結晶構造を示す図である。

【図5】本発明の実施形態にて合成した $\text{CaO}_{.75}\text{CoO}_2$ の38のゼーベック係数の温度変化（低温領域）を示すグラフである。

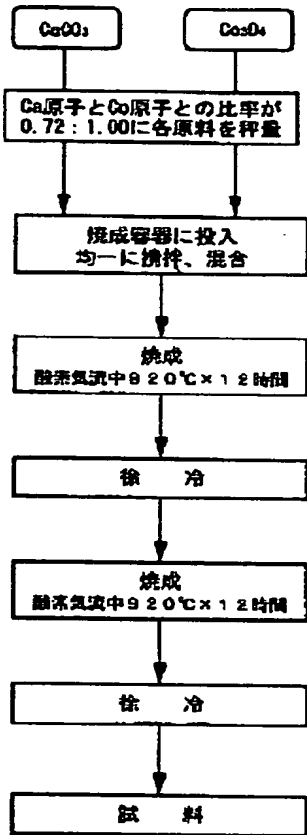
【図6】本発明の実施形態にて合成した $\text{CaO}_{.75}\text{CoO}_2$ の38のゼーベック係数の温度変化（高温領域）を示すグラフである。

【図7】本発明の実施形態にて合成した $\text{CaO}_{.75}\text{CoO}_2$ の38の抵抗率の温度変化（全体）を示すグラフである。

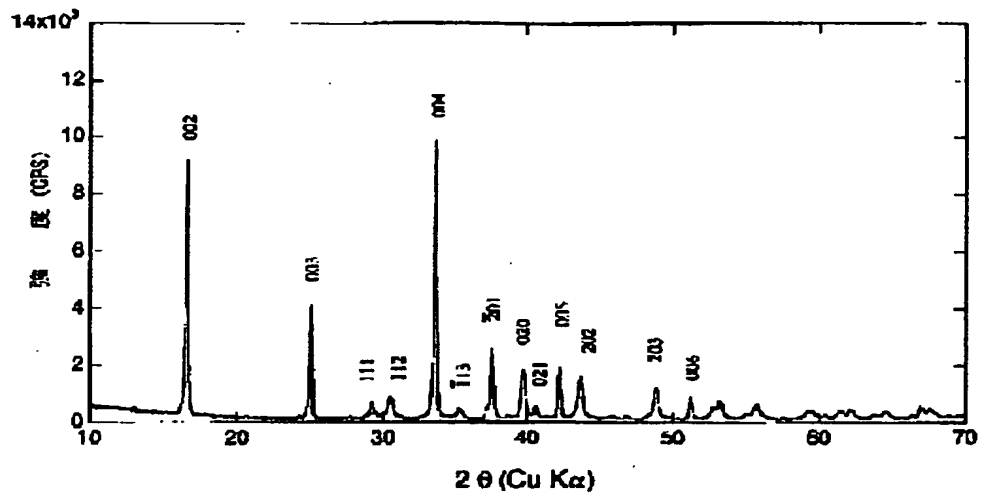
【図8】本発明の実施形態にて合成した $\text{CaO}_{.75}\text{CoO}_2$ の38の抵抗率の温度変化（高温領域の詳細）を示すグラフである。

【図9】従来の酸化物熱電材料である NaCoO_2 の結晶構造を示す図である。

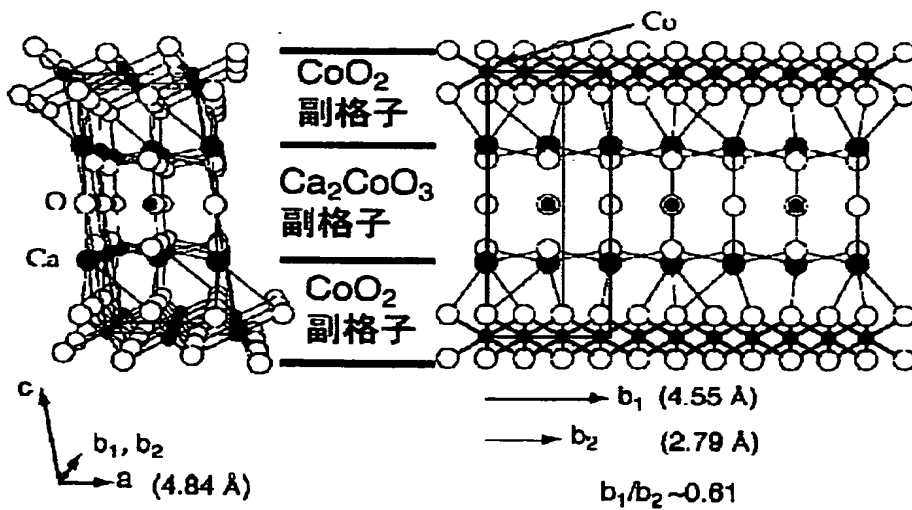
【図1】



【図2】



【図4】

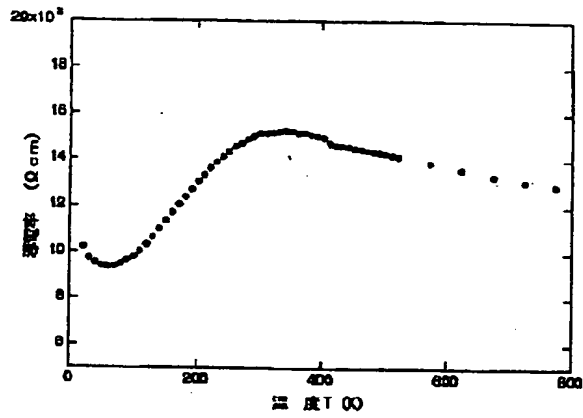


Temperature T (K)	Seebeck coefficient α (μV/K) for $\text{Co}_{0.175}\text{CoO}_{2.08}$	Seebeck coefficient α (μV/K) for Na_2CoO_2
0	5	0
25	40	15
50	70	30
100	95	55
150	110	75
200	120	90
250	125	98
300	130	100

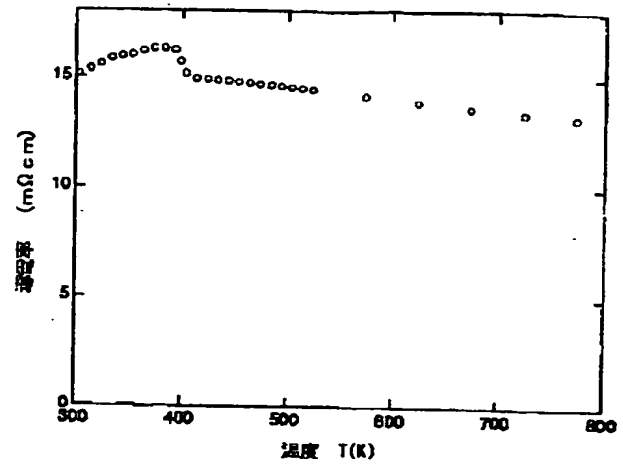
Figure 1 is a scatter plot showing the Seebeck coefficient α (in $\mu\text{V/K}$) on the y-axis versus temperature T (in K) on the x-axis for $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$. The y-axis ranges from 0 to 200 $\mu\text{V/K}$ with major ticks every 50 units. The x-axis ranges from 300 to 800 K with major ticks every 100 units. The data points are open circles. A label $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ is placed near the data points around 500 K. Another label $\text{Ca}_{0.75}\text{CoO}_{2.25}$ is placed near the data points around 650 K.

Temperature T (K)	Seebeck coefficient α ($\mu\text{V/K}$)
320	140
380	100
380	145
420	140
470	135
480	110
520	130
570	115
580	125
620	130
680	115
680	125
720	115
730	125
780	125
820	120

【図7】



【図8】



【図9】

